

⑫ 公開特許公報(A) 平3-119105

⑬ Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)5月21日

D 01 D 5/04
D 01 F 6/047438-4L
A 7199-4L

審査請求 未請求 請求項の数 9 (全7頁)

⑮ 発明の名称 ポリエチレンフィラメントの製造方法

⑯ 特 願 平2-184379

⑰ 出 願 平2(1990)7月13日

優先権主張 ⑱ 1989年7月13日 ⑲ 西ドイツ(DE) ⑳ P3923139,9

㉑ 発 明 者 アルベルト・ジェイ・ オランダ国ノルグ・エッテンラーン 3
ベニングス

㉒ 発 明 者 メース・ロウケマ オランダ国 Groningen・ラディーストラート 57

㉓ 出 願 人 アクゾ・エヌ・ヴェー オランダ国アルンヘム・ヴェルバーヴェーク 76

㉔ 代 理 人 弁理士 矢野 敏雄 外2名

明 細 書

1 発明の名称

ポリエチレンフィラメントの製造方法

2 特許請求の範囲

1. 超高分子ポリエチレンの溶液を高速紡糸することによりポリエチレンフィラメントを製造する方法において、分子量 $\bar{M}_w \geq 1 \times 10^6$ を有するポリエチレンと溶剤とから約1～6重量%の溶液を製造し、この溶液を、押出温度 $T_e = 180 \sim 250^\circ\text{C}$ 、押出速度 $V_w = 5 \sim 150 \text{ m/分}$ で、ノズル出口面に向かって横断面が小さくなるノズル口を有する紡糸ノズルを通して紡糸シャフト中へ押し出し、その際、この紡糸シャフトはノズル出口面の下方で加熱装置を用いて $100 \sim 250^\circ\text{C}$ の温度に保持され、フィラメントに加熱区域の下方でガスを吹き付け、このフィラメントを速度 $V_w \geq 500 \text{ m/分}$ で引取り、さらに延伸せずに溶剤を除去することを特徴とするポリエチレンフィラメントの製造方法。

2. 分子量 $\bar{M}_w \geq 3.5 \times 10^6$ を有するポリエチレンを使用する請求項1記載の方法。

3. 分子量の不均一性：

$$U = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \leq 5$$

を有するポリエチレンを使用する請求項1または2記載の方法。

4. $U \leq 3$ である請求項3記載の方法。

5. ノズル出口面の下方で、加熱装置を用いて $150 \sim 190^\circ\text{C}$ の温度を保持する請求項1から4までのいずれか1項記載の方法。

6. 速度 $V_w \geq 1000 \text{ m/分}$ で引取る請求項1から5までのいずれか1項記載の方法。

7. 速度 $V_w = 1500 \sim 4000 \text{ m/分}$ で引取る請求項6記載の方法。

8. 溶液が押出温度において、 $D = 1.1$ で測定して、粘度 $1 \sim 100 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ を有するような溶剤を使用する請求項1から7までのいずれ

か」項記載の方法。

9. 溶剤としてパラフィン油を使用する請求項8記載の方法。

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、超高分子ポリエチレンの溶液を高速度紡糸することにより、良好な強度および高いモジュラスに基づき、たとえば工業的糸としての使用、プラスチックの補強その他のために一般的に通しているポリエチレンフィラメントを製造する方法に関する。

〔従来の技術〕

一連のポリマー、たとえば再生セルロース、ポリエステル、ポリアミド等から、フィラメントおよび工業的糸を製造することは公知である。これら全ての方法において、高い強度、高いモジュラス、特に高い初期モジュラスおよび可能な限り低い破断点伸びを有するフィラメントを得ようとしており、さらに可能な限り高い生産速度でかつできる限り簡単な方法により作業

ない、それというのも約240℃までの温度でポリエチレンの分解の恐れがあるためである。分子量が高くなるにつれて、ポリマー溶液物の弾性は増大し、このことが押出速度を高める際に特に問題となる。

さらに、ポリエチレンの溶液をフィラメントに紡糸することによりこの難点を回避することが試みられた。しかし、この方法においても同様の問題が生じた。それというのも溶液においても、粘度および弾性は溶けたポリマーの分子量が高まるとともに著しく上昇するためである。

オランダ国特許出願公開79/04990号明細書には、高い強度および高いモジュラスを有するポリエチレンフィラメントの製造方法が記載されており、その際特に実施例から引用されるように、比較的低濃度の溶液を用いて作業している。満足できる機械特性を得るために、紡糸、巻取りおよび抽出の後に熱中で延伸させる必要があり、これによりこの方法の生産性が

しようとしている。

ポリエチレンからなるこの種の糸を製造するという試みもまた行なわれた。ポリエチレンはその化学的構造に基づき、重合によって得られるようなポリマーと比較して一連の利点を有する。たとえばポリエステルおよびポリアミドのエステル結合およびアミド結合において頻繁に観察される加水分解の危険が生じない。

森林の激減により繊維業用の原料源がしだいに危機に陥っていることを度外視しても、ポリエチレンは、実際に任意の量で製造可能な合成材料として、繊維業において実用である供給の変動にたいしてあまり左右されない。

ポリエチレンフィラメントを熔融紡糸法により製造するのが最も簡単である。しかし、ポリエチレンの熔融紡糸には限界がある。それというのも、高い強度およびモジュラスが重要となる分子量が高くなるにつれて溶液物の粘度は、紡糸の際に困難が生じるほど著しく増大するためである。熔融温度は任意に高めることはでき

減少してしまう。

ベニングス (Pennings) および協力者は "Polymer Bulletin" 16, 167-174 (1986) において、多様な条件下で超高分子ポリエチレンをどのように紡糸するかということに記載している。ポリエチレンフィラメントが使用可能な機械的特性を示すために、このフィラメントはオランダ国特許出願公開79/04990号明細書に記載された方法と同様に延伸しなければならず、その際、このフィラメントは延伸の前に抽出する。

超高分子ポリエチレンを紡糸することによりポリエチレンフィラメントを製造する一連の方法はすでに公知であるが、特に高い生産性を保証し、かつ使用可能な機械的特性を得るために紡糸および巻取りの後に延伸する必要があるような改善方法が必要である。

〔発明が解決しようとする課題〕

従って、本発明の課題は、高い生産性を可能にし、紡糸したフィラメントを延伸せずに作業

し、かつ、良好な機械的特性、特に高い強度および高いモジュラスを有し、工業的糸として、プラスチック用補強材等として使用するのに適したポリエチレンフィラメントを簡単な方法で供給する超高分子ポリエチレンの高速紡糸方法を提供することであった。

〔課題を解決するための手段〕

前記課題は、分子量 $\bar{M}_w \geq 1 \times 10^6$ を有するポリエチレン溶液とから約1～6重量%の溶液を製造し、この溶液を、押出温度 $T_e = 180 \sim 250^\circ\text{C}$ 、押出速度 $V_e = 5 \sim 150 \text{ m/分}$ で、ノズル出口面に向かって横断面が小さくなるノズル口を有する紡糸ノズルを通して紡糸シャフト中へ押し出し、その際、この紡糸シャフトはノズル出口面の下方で加熱装置を用いて $100 \sim 250^\circ\text{C}$ の温度に保持され、フィラメントに加熱区域の下方でガスを吹き付け、このフィラメントを速度 $V_w \geq 500 \text{ m/分}$ で引取り、さらに延伸せずに溶剤を除去することの特徴とする、超高分子ポリエチレンの溶液を高速度

できる。このような好ましい疑似双曲線的横断面形は添付図面に図示した。

疑似双曲線的横断面形とは双曲線上の推移に近い推移と解されるが、程度に差こそあれ始点ならびに終点で著しく変動していてもよい。

溶液の製造のため、溶液が押出温度で $1 \sim 100 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ の粘度を示すような溶剤を使用するのが有利である。この場合、パラフィン油が特に有利である。この粘度は速度勾配 $D = 1, \text{ s}^{-1}$ で測定した。

溶液の製造において、できるだけ線状のポリエチレンを使用するが、これは、わずかな量の分枝ポリエチレンの存在も排除するものではない。使用するポリマーは低圧での重合により得られたポリエチレンが好ましい。これは、市販されており、多くの場合HDPE (high density polyethylene) として扱われる。

ポリマーとして、完全にまたは十分にホモポリマーとして存在するポリエチレンを使用するのが特に有利である。しかし、所定の場合には

糸することによりポリエチレンフィラメントを製造する方法により解決される。

分子量 $\bar{M}_w \geq 3.5 \times 10^6$ が有利である。

本発明の方法の特に有利な実施態様において、ポリマーの分子量の不均一性が

$$U = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \leq 5, \text{ 特に } \leq 3$$

として表わされる。

ノズル出口面の下方の温度が $150 \sim 190^\circ\text{C}$ に調節されるのが有利である。 1000 m/分 以上の引落速度で作業するのが有利である。引落速度 $1500 \sim 4000 \text{ m/分}$ が特に有利である。

本発明による方法を実施するために、ノズル口を備えた紡糸ノズルを使用し、そのノズルの横断面は押出方向に向かって小さくなる。従って、横断面の推移はトランベット状または漏斗状または疑似双曲線的という表現で表わすことが

コポリマー、たとえば約5重量%までがエチレンの他のモノマーたとえばプロピレンまたはブチレンから構成されているコポリマーを用いてもよい。もちろん程度に差こそあれ1種以上のモノマーを含有するコポリマーを使用してもよい。

本発明によるポリエチレンフィラメントの製造のために用いたポリエチレンは、一般に超高分子ポリエチレンといわれる種類のポリエチレンに属する。これについては、分子量 $\bar{M}_w 100$ 万以上を有するポリエチレンと解され、この場合 \bar{M}_w はたとえばGPC法により測定することができる重量平均分子量である。 \bar{M}_n は浸透圧法により測定することができる数平均分子量である。

本発明の範囲内で、多少の幅がある通常の分子重量分布を有する、たとえば20の不均一性を有するポリエチレンを使用することができるのであるが、できるだけ狭い分子重量分布を有する、つまり不均一性に対するこの値ができるだけ

低いポリエチレンを使用するのが有利である。この不均一性は重量平均分子量と数平均分子量との比により定義され、有利に ≤ 5 、特に ≤ 3 である。

使用するポリマーの不均一性は、製造様式により制御することができる。もちろん著しく広い分子量分布を有するポリエチレンから分留により狭い分子量分布を有するポリマーを得ることも可能である。

溶剤として、 $180 \sim 250^\circ\text{C}$ 、場合により $180 \sim 230^\circ\text{C}$ の押出温度でなお十分に粘性である、つまり $D = 1 \text{ s}^{-1}$ で測定して有利に $3 \sim 10 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上の粘度を有するような化合物を使用する。

このポリエチレン-溶剤系は、溶液が押出温度より下の温度に冷却されるとゲルを形成するように選択すべきである。

ゲル形成温度が 130°C 以下にあるのが有利である。これは 70°C より下にあってもよい。

前記の紡糸溶液は弾性である。溶剤中でのポ

行なわないために、この引落速度は一般に巻取速度に相当する。

達成可能な引落速度は選択した濃度に依存する。一般に、最大引落速度はポリエチレンの濃度が上昇するにつれて低下することがいえる。しかし、低濃度領域では紡糸の際に困難が生じる可能性がある。これは押出速度を低下させることにより回避することができる。押出速度、引落速度および溶液の濃度の適当な組合せは、簡単な試験により測定することができる。

一般的に、達成可能な最大押出速度は、ポリマーの濃度が上昇するとともに低下する。

紡糸ノズルの下方にある紡糸シャフトを必要な温度にするための装置として、たとえば簡単な現状の加熱装置を用いることができる。加熱区域の長さは使用する紡糸装置のサイズに応じて数センチメートルの間に、たとえば $4 \text{ cm} \sim 200 \text{ cm}$ である。

加熱区域の下方で、温度を低下させるため、フィラメントにガスを吹き付ける。このフィラ

リエチレンの溶解は、押出温度と一致する温度で行うのが有利である。不活性雰囲気下、たとえば窒素下で溶解を行うのが有利である。

この溶液に安定化剤を添加してもよい。

溶剤として特に有利なのはパラフィン油である。さらに炭化水素、たとえばシクロオクタン、パラキシロール、デカリンまたは石油エーテルを使用することができる。

本発明の範囲内で、約 $1 \sim 6$ 重量%、特に $1 \sim 3$ 重量%の濃度を有する溶液を使用することができる。

しかし最も有利なのは約 $1 \sim 2$ 重量%の濃度である。

押出速度とはノズル出口の単位面積あたり単位時間に通過する紡糸溶液量と解される。これは $\text{m}^3 / \text{m}^2 \times \text{分}$ または $\text{m} / \text{分}$ で表わされる。

引落速度とは、フィラメントが紡糸シャフトの下端に引き取られる線速度($\text{m} / \text{分}$)を表わす。フィラメントは引取りの後にさらに延伸を

メントとへの吹き付けにより、勾配的なまたは段階的な温度推移を調節するのが有利であり、その結果、たとえば 180°C の温度が支配する加熱区域の後にたとえば 10°C だけ低い温度たとえば約 150°C の次の区域が存在し、その次に温度がたとえば 110°C に低下した次の区域が存在し、次に室温を有するガスを使用することにより 50°C より下の温度に冷却を行う区域が続き、その結果、このフィラメントは引落し手段に達する際に十分に冷却される。この温度階調はあらかじめ1個以上の加熱装置を用いて行ってもよく、この装置により温度階調および温度勾配を調節することができる。

本発明において特に重要であるのは紡糸口の横断面の推移である。紡糸口は、紡糸材料が紡糸口に入る側でより広い口を有し、出口側に向けたノズル口の横断面はより狭いことが無条件に必要である。疑似放物線的な推移を有するノズル口が特に選んでいる。疑似放物線的とは、放物線の推移に類似しているが、正確な放物線

的推移が著しく湾曲する領域およびより線状の領域で変動していてもよい。この種の形状は添付図面に図示した。

しかし、初段は漏斗状またはトランベット状または円錐状の開口部を有し、次に段階的にかまたは移行しながら円錐状の推移に変遷するノズル口を背するノズルを使用してもよく、その際、円錐は、入口部の円錐もしくは放物線よりもより鋭角な開口角を有する。ノズル口の最後の部分が同じ断面を有していてもよい。

本発明の方法を用いて超高分子のポリエチレンを機械的に良好な特性、つまり、高いモジュラスおよび高い耐破壊性を有するフィラメントに加工することができることが特に意外であった。本発明の方法は先行技術の方法に比べて、いわゆる一工程方法である。つまり、今までに必要であった後延伸をせずに作業する点で特に優れている。従って、この方法は経済的であり、高い生産速度を可能にする。

さらに、本発明の方法は、今まで公知の方法

用の際のステープルファイバーとして特に適当である。

本発明による方法において、ノズル内部および紡糸シャフト内で生じる経過が個々に明確でないにもかかわらず、本発明の方法により特に有利な分子的構成、つまり特に有利なフィラメント中の分子的構造が生じると予想される。本発明の方法において、結合鎖として機能すると同時に十分に縦長の分子が十分に生じると考えられ、さらに縦長の分子と薄層状に配置した領域とが好ましい割合で相互に位置し、鎖の曲折に基づく欠損箇所 (chain fold defects) は副次的な程度で存在するにすぎないと考えられる。

〔実施例〕

本発明を次に実施例につき詳説する。

比較例 1

超高分子ポリエチレンの 1.5 重量% の溶液を次のように製造した。デリカン中で 135°C で測定した極限粘度数 33.38 dl/g、 \bar{M}_w

で高分子ポリエチレンの紡糸の際に弾性溶融物または溶液の形で生じる紡糸途切れが生じる恐れがなく高分子ポリエチレンの紡糸を実施できることが特に意外であった。従って、公知方法において頻繁に前例に記載されているような、今までほとんど紡糸ノズル内部での溶融破断の数は著しく減少するかもしれないと回避される。

本発明による方法は 4000 m/分の程度までおよびそれ以上の引落速度で実施可能である。

得られたフィラメントは、後延伸をもはや必要とせず、かつ場合によりさらに後延伸不可能であるような良好な機械特性を有する。

この特性に基づき、ステープルファイバーに切断できるフィラメントは特に工業的糸として使用するのに適している。これは保護衣、たとえば防弾チョッキ等、ロープ、落下傘等に極めて良好に加工することができる。

このフィラメントは特にプラスチックの強化

$= 5.5 \times 10^5 \text{ kg/kmol}$ および $M_w = 2.5 \times 10^6 \text{ kg/kmol}$ を有するポリマー 48.7g をパラフィン油 3200g と酸化防止剤 2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチル-クレゾール 16.2g とに添加し、5 l の釜中で 120°C の温度で攪拌した。この混合物を攪拌により均質にし、その際 150°C に温めた。攪拌機を、ポリエチレンが完全に溶解し、いわゆるグアイセンベルク効果 (Weissenberg-Effekt) が生じるとすぐに止めた。その後、温度を 48 時間 150°C に保った。この溶液を室温に冷却し、約 130°C でゲルを形成した。このゲルをトランベット形の断面形を有する、第 1 図に示したような紡糸口を備えた紡糸装置に供給した。ノズル口の出口は、直径 0.5 mm を有していた。この溶液を 220°C で 1 m/分の速度で押し出し、フィラメントを空気中で急冷し、同じ速度で巻き取った。パラフィン油の抽出後、こうして得られた繊維を 148°C の温度で 200 の割合まで延伸し、その際、7.0 cPa の強度を有する繊維

が生じた。

比較例 2

例 1 に記載した溶液を同様に加工し、100 m/分の押出速度で500 m/分の巻取速度で作業した。こうして得られた繊維はもはや熱延伸できなかった。n-ヘキサンでパラフィン油を抽出した後の強度は0.3 GPaであった。

例 3

例 1 と一致する溶液を100 m/分の押出速度で紡糸するが、その際シリンダ状の炉を用いて紡糸ノズルの出口面の下方の20.5 cmの区間を160 °Cに保った。このフィラメントを4000 m/分の速度で引取った。このフィラメントはもはや熱延伸できなかったが、パラフィン油を抽出した後に次の特性を示した。

強度	2.3 GPa
ヤングモジュラス	3.6 GPa
破断点伸び	8 %

例 4

紡糸溶液を例 3 に記載したように加工するが

例 1 に記載したと同様の方法でポリエチレンからなる3 %の紡糸溶液を製造し、前記ポリエチレンは $\bar{M}_w = 4 \times 10^5$ および $\bar{M}_n = 2 \times 10^5$ を有していた。190 °Cの押出温度で3000 m/分の引落速度で作業した。抽出した繊維の強度は0.8 GPaであった。

例 8

例 7 に相応する紡糸溶液を用いて、220 °Cの押出温度で、4000 m/分の巻取速度で作業した。抽出したフィラメントの強度は0.8 GPaであった。

例 9

例 7 に相応するが5重量%の濃度を有する紡糸溶液を220 °Cの温度で押出し、引落速度は3500 m/分であった。抽出した繊維の強度は0.8 GPaであった。

例 10

例 1 と同様に紡糸溶液を製造したが、溶剤としてデカリンを使用した。この紡糸材料を180 °Cの押出温度で100 m/分の紡糸速度で押

出し、その際190 °Cの押出温度で2000 m/分の巻取速度で作業した。抽出した繊維の強度は1.7 GPaであった。

例 5

例 3 と同様に紡糸溶液を加工するが10 m/分の押出速度で2000 m/分の巻取り速度で作業した。抽出した繊維の強度は1.9 GPaであった。

例 6

紡糸溶液を例 3 に相応して加工するが、5 m/分の押出速度で出口箇所での直径1 mmを有する紡糸口を有する紡糸ノズルを使用した。0.5 mの長さの紡糸シャフトを使用した例 1 ~ 4 とは異なり4 mの長さの紡糸シャフトを用いて作業した。この長さはフィラメントを巻取る前に押出されたフィラメントを十分に冷却するために必要であった。巻取速度は2000 m/分であった。このフィラメントは抽出後1.4 GPaの強度を有していた。

例 7

出し1000 m/分で巻取った。抽出した繊維の強度は0.9 GPaであった。

前記した実施例は、本発明による紡糸ノズルの下方の加熱装置を使用せずに作業した場合、熱中で後延伸することによっても破断性の強度が達成されたにすぎないことを示している。この場合、極めて低い押出速度で作業しなければならない。高い押出速度で作業すると、後延伸は不可能であり、強度はこのフィラメントがたいていの使用目的に対して使用不能であるほど低かった。

本発明による例 3 ~ 10 は後延伸を必要とせずに1工程方法で作業することができ、例 2 の方法と比べて2倍または数倍の強度を有する強度が得られることが示された。

4 図面の簡単な説明

第1図は、本発明に用いる紡糸ノズルの断面図である。

代理人 弁理士 矢野 敏 雄



特開平3-119105 (7)

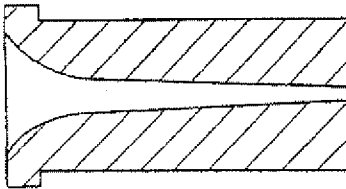
手 続 補 正 書 (方式)

平成 2 年 10 月 11 日

特 許 庁 長 官 殿

図面の浄書(内容に変更なし)

第 1 図



1. 事件の表示

平成 2 年 特許願 第 184379 号

2. 発明の名称

ポリエチレンファイラメントの製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 アクゾ・エス・ダエー

4. 代 理 人

住所〒100 東京都千代田区丸の内 3 丁目 3 番 1 号

新東京ビルディング553号 電話(216)5031~5番

氏名 (8181) 弁護士 矢 野 敏 雄



5. 補正命令の日付

平成 2 年 9 月 25 日 (発送日)

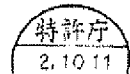
6. 補正の対象

図 面

7. 補正の内容

別紙の通り

但し図面の浄書(内容に変更なし)



⑫ 公開特許公報(A) 平3-119105

⑬ Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)5月21日

D 01 D 5/04
D 01 F 6/047438-4L
A 7199-4L

審査請求 未請求 請求項の数 9 (全7頁)

⑮ 発明の名称 ポリエチレンフィラメントの製造方法

⑯ 特 願 平2-184379

⑰ 出 願 平2(1990)7月13日

優先権主張 ⑱ 1989年7月13日 ⑲ 西ドイツ(DE) ⑳ P3923139,9

㉑ 発 明 者 アルベルト・ジェイ・ オランダ国ノルグ・エッテンラーン 3
ベニングス

㉒ 発 明 者 メース・ロウケマ オランダ国 Groningen・ラディーストラート 57

㉓ 出 願 人 アクゾ・エヌ・ヴェー オランダ国アルンヘム・ヴェルバーグエーク 76

㉔ 代 理 人 弁理士 矢野 敏雄 外2名

明 細 書

1 発明の名称

ポリエチレンフィラメントの製造方法

2 特許請求の範囲

1. 超高分子ポリエチレンの溶液を高速紡糸することによりポリエチレンフィラメントを製造する方法において、分子量 $\bar{M}_w \geq 1 \times 10^6$ を有するポリエチレンと溶剤とから約1〜8重量%の溶液を製造し、この溶液を、押出温度 $T_e = 180 \sim 250^\circ\text{C}$ 、押出速度 $V_e = 5 \sim 150 \text{ m/分}$ で、ノズル出口面に向かって横断面が小さくなるノズル口を有する紡糸ノズルを通して紡糸シャフト中へ押し出し、その際、この紡糸シャフトはノズル出口面の下方で加熱装置を用いて $100 \sim 250^\circ\text{C}$ の温度に保持され、フィラメントに加熱区域の下方でガスを吹き付け、このフィラメントを速度 $V_w \geq 500 \text{ m/分}$ で引取り、さらに延伸せずに溶剤を除去することを特徴とするポリエチレンフィラメントの製造方法。

2. 分子量 $\bar{M}_w \geq 3.5 \times 10^6$ を有するポリエチレンを使用する請求項1記載の方法。

3. 分子量の不均一性：

$$U = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \leq 5$$

- を有するポリエチレンを使用する請求項1または2記載の方法。

4. $U \leq 3$ である請求項3記載の方法。

5. ノズル出口面の下方で、加熱装置を用いて $150 \sim 190^\circ\text{C}$ の温度を保持する請求項1から4までのいずれか1項記載の方法。

6. 速度 $V_w \geq 1000 \text{ m/分}$ で引取る請求項1から5までのいずれか1項記載の方法。

7. 速度 $V_w = 1500 \sim 4000 \text{ m/分}$ で引取る請求項6記載の方法。

8. 溶液が押出温度において、 $\eta = 1 \text{ d}$ で測定して、粘度 $1 \sim 100 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ を有するような溶剤を使用する請求項1から7までのいずれ

か1項記載の方法。

9. 溶剤としてパラフィン油を使用する請求項8記載の方法。

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、超高分子ポリエチレンの溶液を高速度紡糸することにより、良好な強度および高いモジュラスに基づき、たとえば工業的糸としての使用、プラスチックの補強その他のために一般的に適しているポリエチレンフィラメントを製造する方法に関する。

〔従来の技術〕

一連のポリマー、たとえば再生セルロース、ポリエステル、ポリアミド等から、フィラメントおよび工業的糸を製造することは公知である。これら全ての方法において、高い強度、高いモジュラス、特に高い初期モジュラスおよび可能な限り低い破断点伸びを有するフィラメントを得ようとしており、さらに可能な限り高い生産速度でかつできる限り簡単な方法により作業

ない、それというのも約240℃までの温度でポリエチレンの分解の恐れがあるためである。分子量が高くなるにつれて、ポリマー溶解物の弾性は増大し、このことが押出速度を高める際に特に問題となる。

さらに、ポリエチレンの溶液をフィラメントに紡糸することによりこの難点を回避することが試みられた。しかし、この方法においても同様の問題が生じた。それというのも溶液においても、粘度および弾性は溶けたポリマーの分子量が高まるとともに著しく上昇するためである。

オランダ国特許出願公開79/04990号明細書には、高い強度および高いモジュラスを有するポリエチレンフィラメントの製造方法が記載されており、その際特に実施例から引用されるように、比較的低濃度の溶液を用いて作業している。満足できる機械特性を得るために、紡糸、巻取りおよび抽出の後に熱中で延伸させる必要があり、これによりこの方法の生産性が

しようとしている。

ポリエチレンからなるこの種の糸を製造するという試みもまた行なわれた。ポリエチレンはその化学的構造に基づき、重合合によって得られるようなポリマーと比較して一連の利点を有する。たとえばポリエステルおよびポリアミドのエステル結合およびアミド結合において頻繁に観察される加水分解の危険が生じない。

森林の激減により繊維需用の原料源がしだいに危機に陥っていることを度外視しても、ポリエチレンは、実際に任意の量で製造可能な合成材料として、繊維業において更情である供給の変動にたいしてあまり左右されない。

ポリエチレンフィラメントを溶解紡糸法により製造するのが最も簡単である。しかし、ポリエチレンの溶解紡糸には限界がある。それというのも、高い強度およびモジュラスが重要となる分子量が高くなるにつれて溶解物の粘度は、紡糸の際に困難が生じるほど著しく増大するためである。溶解温度は任意に高めることはでき

減少してしまう。

ベニングス (Pennings) および協力者は "Polymer Bulletin" 16, 167-174 (1986) において、多様な条件下で超高分子ポリエチレンをどのように紡糸するかということに記載している。ポリエチレンフィラメントが使用可能な機械的特性を示すために、このフィラメントはオランダ国特許出願公開79/04990号明細書に記載された方法と同様に延伸しなければならず、その際、このフィラメントは延伸の前に抽出する。

超高分子ポリエチレンを紡糸することによりポリエチレンフィラメントを製造する一連の方法はすでに公知であるが、特に高い生産性を保証し、かつ使用可能な機械的特性を得るために紡糸および巻取りの後に延伸する必要がないような改善方法が必要である。

〔発明が解決しようとする課題〕

従って、本発明の課題は、高い生産性を可能にし、紡糸したフィラメントを延伸せずに作業

し、かつ、良好な機械的特性、特に高い強度および高いモジュラスを有し、工業的糸として、ブラッシング用補強材等として使用するのに適したポリエチレンフィラメントを簡単な方法で供給する超高分子ポリエチレンの高速紡糸方法を提供することであった。

〔課題を解決するための手段〕

前記課題は、分子量 $\bar{M}_w \geq 1 \times 10^6$ を有するポリエチレン溶液とから約1～6重量%の溶液を製造し、この溶液を、押出温度 $T_e = 180 \sim 250^\circ\text{C}$ 、押出速度 $V_e = 5 \sim 150 \text{ m/分}$ で、ノズル出口面に向かって横断面が小さくなるノズル口を有する紡糸ノズルを通して紡糸シャフト中へ押し出し、その際、この紡糸シャフトはノズル出口面の下方で加熱装置を用いて $100 \sim 250^\circ\text{C}$ の温度に保持され、フィラメントに加熱区域の下方でガスを吹き付け、このフィラメントを速度 $V_w \geq 500 \text{ m/分}$ で引取り、さらに延伸せずに溶剤を除去することを特徴とする、超高分子ポリエチレンの溶液を高速紡

糸することによりポリエチレンフィラメントを製造する方法により解決される。

糸することによりポリエチレンフィラメントを製造する方法により解決される。

分子量 $\bar{M}_w \geq 3.5 \times 10^6$ が有利である。

本発明の方法の特に有利な実施態様において、ポリマーの分子量の不均一性が

$$U = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \leq 5, \text{特に} \leq 3$$

として表わされる。

ノズル出口面の下方の温度が $150 \sim 190^\circ\text{C}$ に調節されるのが有利である。 1000 m/分 以上の引落速度で作業するのが有利である。引落速度 $1500 \sim 4000 \text{ m/分}$ が特に有利である。

本発明による方法を実施するために、ノズル口を備えた紡糸ノズルを使用し、そのノズルの横断面は押出方向に向かって小さくなる。従って、横断面の推移はトランベット状または漏斗状または疑似双曲線的という表現で表わすことが

コポリマー、たとえば約5重量%までがエチレンの他のモノマーたとえばプロピレンまたはブチレンから構成されているコポリマーを用いてもよい。もちろん程度に差こそあれ1種以上のモノマーを含有するコポリマーを使用してもよい。

コポリマー、たとえば約5重量%までがエチレンの他のモノマーたとえばプロピレンまたはブチレンから構成されているコポリマーを用いてもよい。もちろん程度に差こそあれ1種以上のモノマーを含有するコポリマーを使用してもよい。

溶液の製造のため、溶液が押出温度で $1 \sim 100 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ の粘度を示すような溶剤を使用するのが有利である。この場合、パラフィン油が特に有利である。この粘度は速度勾配 $D = 1 \cdot \text{s}^{-1}$ で測定した。

溶液の製造において、できるだけ線状のポリエチレンを使用するが、これは、わずかな量の分枝ポリエチレンの存在も排除するものではない。使用するポリマーは低圧での重合により得られたポリエチレンが好ましい。これは、市販されており、多くの場合HDP E (high density polyethylene)として表わされる。

ポリマーとして、完全にまたは十分にホモポリマーとして存在するポリエチレンを使用するのが特に有利である。しかし、所定の場合には

本発明によるポリエチレンフィラメントの製造のために用いたポリエチレンは、一般に超高分子ポリエチレンといわれる種類のポリエチレンに属する。これについては、分子量 $\bar{M}_w 100$ 万以上を有するポリエチレンと解され、この場合 \bar{M}_w はたとえばGPC法により測定することができる重量平均分子量である。 \bar{M}_n は浸透圧法により測定することができる数平均分子量である。

本発明の範囲内で、多少の幅がある通常の分子量分布を有する、たとえば20の不均一性を有するポリエチレンを使用することができるのであるが、できるだけ狭い分子量分布を有する、つまり不均一性に対するこの値ができるだけ

低いポリエチレンを使用するのが有利である。この不均一性は重量平均分子量と数平均分子量との比により定義され、有利に ≤ 5 、特に ≤ 3 である。

使用するポリマーの不均一性は、製造様式により制御することができる。もちろん著しく広い分子量分布を有するポリエチレンから分留により狭い分子量分布を有するポリマーを得ることも可能である。

溶剤として、 $180 \sim 250^\circ\text{C}$ 、場合により $180 \sim 230^\circ\text{C}$ の押出温度でなお十分に粘性である、つまり $D = 1, -1$ で測定して有利に $3 \sim 10 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上の粘度を有するような化合物を使用する。

このポリエチレン-溶剤系は、溶液が押出温度より下の温度に冷却されるとゲルを形成するように選択すべきである。

ゲル形成温度が 130°C 以下にあるのが有利である。これは 70°C より下にあってもよい。

前記の紡糸溶液は弾性である。溶剤中でのポ

リエチレンの溶解は、押出温度と一致する温度で行うのが有利である。不活性雰囲気下、たとえば窒素下で溶解を行うのが有利である。

この溶液に安定化剤を添加してもよい。

溶剤として特に有利なのはパラフィン油である。さらに炭化水素、たとえばシクロオクタン、パラキシロール、デカリンまたは石油エーテルを使用することができる。

本発明の範囲内で、約 $1 \sim 8$ 重量%、特に $1 \sim 3$ 重量%の濃度を有する溶液を使用することができる。

しかし最も有利なのは約 $1 \sim 2$ 重量%の濃度である。

押出速度とはノズル出口の単位面積あたり単位時間に通過する紡糸溶液量と解される。これは $\text{m}^3 / \text{m}^2 \times \text{分}$ または $\text{m} / \text{分}$ で表わされる。

引落速度とは、フィラメントが紡糸シャフトの下端に引き取られる線速度($\text{m} / \text{分}$)を表わす。フィラメントは引取りの後にさらに延伸を

行わないために、この引落速度は一般に巻取速度に相当する。

達成可能な引落速度は選択した濃度に依存する。一般に、最大引落速度はポリエチレンの濃度が上昇するにつれて低下することがいえる。しかし、低濃度領域では紡糸の際に困難が生じる可能性がある。これは押出速度を低下させることにより回避することができる。押出速度、引落速度および溶液の濃度の適当な組合せは、簡単な試験により測定することができる。

一般的に、達成可能な最大押出速度は、ポリマーの濃度が上昇するとともに低下する。

紡糸ノズルの下方にある紡糸シャフトを必要な温度にするための装置として、たとえば簡単な環状の加熱装置を用いることができる。加熱区域の長さは使用する紡糸装置のサイズに応じて数センチメートルの間に、たとえば $4 \text{ cm} \sim 200 \text{ cm}$ である。

加熱区域の下方で、温度を低下させるため、フィラメントにガスを吹き付ける。このフィラ

メントとへの吹き付けにより、勾配的なまたは段階的な温度推移を調節するのが有利であり、その結果、たとえば 160°C の温度が支配する加熱区域の後にたとえば 10°C だけ低い温度たとえば約 150°C の次の区域が存在し、その次に温度がたとえば 110°C に低下した次の区域が存在し、次に室温を有するガスを使用することにより 50°C より下の温度に冷却を行う区域が続き、その結果、このフィラメントは引落し手段に達する際に十分に冷却される。この温度階層はあらかじめ1個以上の加熱装置を用いて行ってもよく、この装置により温度階層および温度勾配を調節することができる。

本発明において特に重要であるのは紡糸口の横断面の推移である。紡糸口は、紡糸材料が紡糸口に入る側でより広い口を有し、出口側に向けたノズル口の横断面はより狭いことが無条件に必要である。疑似放物線的な推移を有するノズル口が特に適している。疑似放物線的とは、放物線的推移に類似しているが、正確な放物線

的推移が著しく湾曲する領域およびより線状の領域で変動していてもよい。この値の形状は添付図面に図示した。

しかし、初層は漏斗状またはトランベット状または円錐状の開口部を有し、次に段階的にかまたは移行しながら円錐状の推移に変遷するノズル口を有するノズルを使用してもよく、その際、円錐は、入口部の円錐もしくは放物線よりもより鋭角な開口角を有する。ノズル口の最後の部分が同じ断面を有していてもよい。

本発明の方法を用いて超高分子のポリエチレンを機械的に良好な特性、つまり、高いモジュラスおよび高い耐破壊性を有するフィラメントに加工することができることが特に意外であった。本発明の方法は先行技術の方法に比べて、いわゆる一工程方法である。つまり、今までに必要であった後延伸をせずに作業する点で特に優れている。従って、この方法は経済的であり、高い生産速度を可能にする。

さらに、本発明の方法は、今まで公知の方法

用の際のステープルファイバーとして特に適当である。

本発明による方法において、ノズル内部および紡糸シャフト内で生じる経過が個々に明確でないにもかかわらず、本発明の方法により特に有利な分子的構成、つまり特に有利なフィラメント中の分子的構造が生じると予想される。本発明の方法において、結合鎖として機能すると同時に十分に伸展の分子が十分に生じると考えられ、さらに伸展の分子と薄層状に配置した領域とが好ましい割合で相互に位置し、鎖の曲折に基づく欠損箇所 (chain fold defects) は副次的な程度で存在するにすぎないと考えられる。

〔実施例〕

本発明を次に実施例につき詳説する。

比較例 1

超高分子ポリエチレンの 1.5 重量% の溶液を次のように製造した。デリカン中で 135°C で測定した極限粘度数 33,38 dl/g、 \bar{M}_w

で高分子ポリエチレンの紡糸の際に弾性溶融物または溶液の形で生じる紡糸途切れが生じる恐れがなく高分子ポリエチレンの紡糸を実施できることが特に意外であった。従って、公知方法において頻繁に前例に記載されているような、今までほとんど紡糸ノズル内部での溶融破断の数は著しく減少するかもしれない完全に回避される。

本発明による方法は 4000 m/分の程度までおよびそれ以上の引落速度で実施可能である。

得られたフィラメントは、後延伸をもはや必要とせず、かつ場合によりさらに後延伸不可能であるような良好な機械特性を有する。

この特性に基づき、ステープルファイバーに切断できるフィラメントは特に工業的糸として使用するのに適している。これは保護衣、たとえば防弾チョッキ等、ロープ、落下傘等に極めて良好に加工することができる。

このフィラメントは特にプラスチックの強化

$\approx 5.5 \times 10^5 \text{ kg/kmol}$ および $M_w = 2.5 \times 10^6 \text{ kg/kmol}$ を有するポリマー 48.7g をパラフィン油 3200g と酸化防止剤 2,5-ジ-tert-ブチル-4-メチル-クレゾール 16.2g とに添加し、54の釜中で 120°C の温度で攪拌した。この混合物を攪拌により均質にし、その際 150°C に昇めた。攪拌機を、ポリエチレンが完全に溶解し、いわゆるヴァイセンベルク効果 (Weissenberg-Effekt) が生じるとすぐに止めた。その後、温度を 48 時間 150°C に保った。この溶液を室温に冷却し、約 130°C でゲルを形成した。このゲルをトランベット形の断面形を有する、第 1 図に示したような紡糸口を備えた紡糸装置に供給した。ノズル口の出口は、直径 0.5 mm を有していた。この溶液を 220°C で 1 m/分の速度で押し出し、フィラメントを空気中で急冷し、同じ速度で巻き取った。パラフィン油の抽出後、こうして得られた繊維を 148°C の温度で 200 の割合まで延伸し、その際、7.0 cPa の強度を有する繊維

が生じた。

比較例 2

例 1 に記載した溶液を同様に加工し、100 m/分の押出速度で500 m/分の巻取速度で作業した。こうして得られた繊維はもはや熱延伸できなかった。n-ヘキサンでパラフィン油を抽出した後の強度は0.3 GPaであった。

例 3

例 1 と一致する溶液を100 m/分の押出速度で紡糸するが、その際シリング状の炉を用いて紡糸ノズルの出口面の下方の20.5 cmの間を160℃に保った。このフィラメントを4000 m/分の速度で引取った。このフィラメントはもはや熱延伸できなかったが、パラフィン油を抽出した後に次の特性を示した。

強度	2.3 GPa
ヤングモジュラス	3.6 GPa
破断点伸び	8 %

例 4

紡糸溶液を例 3 に記載したように加工するが

例 1 に記載したと同様の方法でポリエチレンからなる3%の紡糸溶液を製造し、前記ポリエチレンは $\bar{M}_w = 4 \times 10^5$ および $\bar{M}_n = 2 \times 10^5$ を有していた。190℃の押出温度で3000 m/分の引落速度で作業した。抽出した繊維の強度は0.8 GPaであった。

例 8

例 7 に相応する紡糸溶液を用いて、220℃の押出温度で、4000 m/分の巻取速度で作業した。抽出したフィラメントの強度は0.8 GPaであった。

例 9

例 7 に相応するが5重量%の濃度を有する紡糸溶液を220℃の温度で押出し、引落速度は3500 m/分であった。抽出した繊維の強度は0.6 GPaであった。

例 10

例 1 と同様に紡糸溶液を製造したが、溶剤としてデカリンを使用した。この紡糸材料を180℃の押出温度で100 m/分の紡糸速度で押

、その際190℃の押出温度で2000 m/分の巻取速度で作業した。抽出した繊維の強度は1.7 GPaであった。

例 5

例 3 と同様に紡糸溶液を加工するが10 m/分の押出速度で2000 m/分の巻取り速度で作業した。抽出した繊維の強度は1.9 GPaであった。

例 6

紡糸溶液を例 3 に相応して加工するが、5 m/分の押出速度で出口箇所での直径1 mmを有する紡糸口を有する紡糸ノズルを使用した。0.5 mの長さの紡糸シャフトを使用した例 1 ~ 4 とは異なり4 mの長さの紡糸シャフトを用いて作業した。この長さはフィラメントを巻取る前に押出されたフィラメントを十分に冷却するために必要であった。巻取速度は2000 m/分であった。このフィラメントは抽出後1.4 GPaの強度を有していた。

例 7

出し1000 m/分で巻取った。抽出した繊維の強度は0.9 GPaであった。

前記した実施例は、本発明による紡糸ノズルの下方の加熱装置を使用せずに作業した場合、熱中で後延伸することによっても破断性の強度が達成されたにすぎないことを示している。この場合、極めて低い押出速度で作業しなければならない。高い押出速度で作業すると、後延伸は不可能であり、強度はこのフィラメントがたいていの使用目的に対して使用不能であるほど低かった。

本発明による例 3 ~ 10 は後延伸を必要とせずに1工程方法で作業することができ、例 2 の方法と比べて2倍または数倍の強度を有する強度が得られることが示された。

4 図面の簡単な説明

第1図は、本発明に用いる紡糸ノズルの断面図である。

代理人 弁理士 矢野 敏 雄



特開平3-119105 (7)

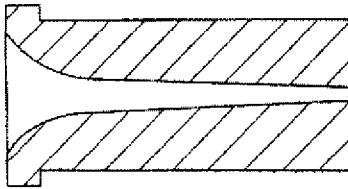
手 続 補 正 書 (方式)

平成 2 年 10 月 11 日

特 許 庁 長 官 殿

図面の浄書(内容に変更なし)

第 1 図



1. 事件の表示

平成 2 年 特許願 第 184379 号

2. 発明の名称

ポリエチレンファイラメントの製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人
名称 アクゾ・エタ・グエー

4. 代 理 人

住所〒100 東京都千代田区丸の内 3 丁目 3 番 1 号

新東京ビルディング553号 電話(216)5031-5番

氏名 (6181) 弁理士 矢 野 敏 雄



5. 補正命令の日付

平成 2 年 9 月 25 日 (発送日)

6. 補正の対象

図 面

7. 補正の内容

別紙の通り

但し 図面の浄書 (内容に変更なし)

